

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156055

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	C E S	7258-4F		
C 0 1 B 33/12	C	6971-4G		
D 0 6 M 10/08		7199-3B	D 0 6 M 10/ 00	J
			13/ 50	
審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平3-320721	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成3年(1991)12月4日	(72)発明者	新井 範英 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(72)発明者	広本 和彦 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(72)発明者	石村 善正 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和 電工株式会社化学品研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 實
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン表面のシリカ被膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 親水性、接着性に優れ、かつ表面被覆層の剥離が起きないポリオレフィンの表面処理法を提供する。

【構成】 ポリオレフィン表面に部分的に反応性置換基を導入し、下記一般式(1)で示されるシラン化合物からなる第一被膜を形成し、下記一般式(2)で示されるアルコキシシランの過水分解物もしくはシリカゾルを用いて第二被膜を形成する。

一般式(1)

$R^n Si(OR^2)_{(4-n)}$ $n = 0 \sim 2$

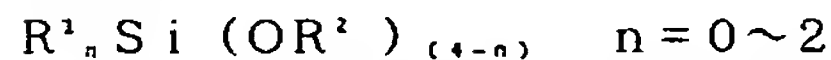
一般式(2)

$H_n Si(OR^3)_{(4-n)}$ $n = 0, 1$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリオレフィンの表面に、放射線照射処理、コロナ放電処理などにより部分的に反応性官能基を導入し、(b) 溶媒中もしくは無溶媒で、下記一般式(1)で示されるシラン化合物からなる第一被膜を形成し、(c) 下記一般式(2)で示されるアルコキシシランの部分加水分解物もしくはシリカゾルの一方又は両方を用いて第二被膜を形成することを特徴とするポリオレフィン表面のシリカ被膜形成方法。

一般式(1)



(式中 R^1 は、炭素数1～6の炭化水素基、またはアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を含む炭素数1～6の有機基、または水素から選ばれる1種もしくは複数の結合基であり、 R^2 は、炭素数1～6の炭化水素基、または炭素数1～6のアシル基、または水素である。)

一般式(2)



(式中 R^3 は、炭素数1～6の炭化水素基)

【請求項2】 上記(b)の第一被膜の形成方法が、一般式(1)のシラン化合物蒸気を用いる方法である請求項1記載のポリオレフィン表面のシリカ被膜形成方法。

【請求項3】 上記(b)の溶媒が、表面に部分的に反応性官能基を導入したポリオレフィンの臨界面張力よりも小さい表面張力を持った溶媒である請求項1記載のポリオレフィン表面のシリカ被膜形成方法。

【請求項4】 上記(a)の反応性官能基導入方法が、電子線照射後に酸素を含む気体にさらす方法である請求項1記載のポリオレフィン表面のシリカ被膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン表面の親水性及び無機材質との接着性を改善するために、表面にシリカ被膜を形成する表面処理法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン成形体は軽量・非吸水性・高伸縮率・耐熱性・耐薬品性などの特性から多量に使用されている。近年、ポリオレフィンの上記特性を活かし、セメント補強材として着目されている。しかし、親水性・接着性が悪いなどの欠点があり、これらの表面特性の欠点の改善方法として、放射線処理・コロナ放電処理などの方法があるが、これらの方法では十分な親水性・接着性が得られていない。また、合成樹脂成形体表面をシランカップリング剤で被覆する方法が提案されている(特公昭56-28930)、しかし、この方法では親水性が悪く、十分な接着性が得られていない。合成樹脂表面に金属酸化物を被覆する方法としては、真空蒸着、スパッタ、イオンブレーティング、プラズマCVD

などの方法が知られている。これらの方法で二酸化珪素被覆された合成樹脂は、高い親水性を示し、金属酸化物被膜と無機材料との接着性が優れている。しかし、これらの方法で二酸化珪素を被覆した合成樹脂は、樹脂表面と二酸化珪素被覆層との密着性が充分ではなかった。合成樹脂成形体表面に、シランカップリング剤のプライマー処理をしてから、二酸化珪素被膜を形成する方法が提案されている(特開昭61-12734)、しかしこの方法でも、合成樹脂にポリオレフィンを用いると、ポリオレフィンとプライマーの間の接着強度が充分でなく、そこから界面剥離がおきてしまう。その原因は、ポリオレフィン成形体表面に、反応性の官能基が存在せず、そのためポリオレフィンとプライマーとの間に強固な化学結合が全く形成されないためである。

【0003】ポリオレフィン表面をシラン化合物で被覆した後に、電子線照射によりグラフト重合をおこし、ポリオレフィンにシランを結合させる方法が米国特許第4803126号に示されている。しかしこの方法は、有機シランの加水分解物を用いているために、シラン層の厚さを薄くかつ均一に被覆することは難しく、有機シランの利用効率が悪くなる。また、特開平2-42328でも有機シランの加水分解物を用いてシラン層を形成する方法が示されているが、この方法も有機シランの加水分解物を用いているために、シラン層の厚さを薄くかつ均一に被覆することは難しく、有機シランの利用効率が悪くなる。

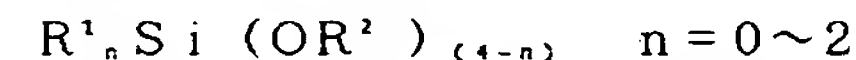
【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来のポリオレフィン表面処理法では、親水性・接着性に優れ、かつ表面被覆層の剥離が起きない改質法は、未だ開発されていない。本発明はこの課題を解決しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を改善するために研究を重ねた結果、ポリオレフィン表面に部分的に反応性官能基を導入し、溶媒中もしくは無溶媒で、下記一般式(1)で示されるシラン化合物からなる第一被膜を形成し、下記一般式(2)で示されるアルコキシシラン0～100重量部の部分加水分解物、シリカゾル0～100重量部を用いて第二被膜を形成する方法により、高い親水性を示し、無機材料との接着性に優れ、さらに表面被覆層の剥離が起きないポリオレフィンの表面処理方法を確立した。

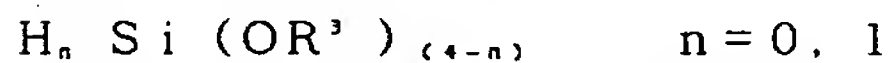
【0006】一般式(1)



(式中 R^1 は、炭素数1～6の炭化水素基、またはアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アルコキシ基、ハロゲンなどの置換基を含む炭素数1～6の有機基、または水素から選ばれる1種もしくは複数の結合基であり、 R^2 は、炭素数1～6の炭化水素基、または炭素数1～6のアシル基、または水素である。)

【0007】例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシメチルジエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどがあげられる。

【0008】一般式（2）



（式中 R^3 は、炭素数1～6の炭化水素基）

【0009】例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリフェノキシシランなどがあげられる。

【0010】本発明では、シラン化合物を加水分解していない状態で被膜を形成するので、臨界面張力の小さいポリオレフィン表面上にでも、薄くかつ均一な被膜が形成できる。本発明の構成は、以下の通りである。

【0011】（a）ポリオレフィン表面に反応性官能基を部分的に導入する。

反応性官能基の導入方法は放射線照射処理、コロナ放電処理などがあるがこの限りではない。

・ 電子線照射処理を行う場合には、電子線照射後に酸素を含む気体（空気等）にさらすことが好ましい。

・ 電子線は0.1～30Mrad、好ましくは1～15Mrad照射する。

【0012】（b-1）溶媒を用いる場合は、下記溶媒に一般式（1）で示されるシラン化合物を溶かし、濃度が100～0.01w%となるように調製したシラン化合物溶液に、部分的に反応性置換基を導入したポリオレフィンを浸す。シラン化合物溶液からポリオレフィンを

取り出し、0～200℃好ましくは20～150℃で、0.1～300分好ましくは1～100分乾燥し、第一被膜を形成する。シラン化合物溶液を調製する溶媒は、部分的に反応性置換基を導入したポリオレフィンの臨界面張力よりも小さい表面張力を持つ溶媒が好ましい。例えば、炭化水素類（ヘキサン、トルエン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール等）、エステル類（酢酸エチル等）などがあるがこの限りではない。

・ シラン化合物溶液の温度は、用いた溶媒の融点以上沸点以下ならば可能であるが、好ましくは0～80℃である。
・ シラン化合物溶液に浸す時間は、0.01秒から24時間、好ましくは0.1秒から1時間である。

【0013】（b-2）無溶媒で行う場合は、部分的に反応性置換基を導入したポリオレフィンを、一般式（1）で示されるシラン液に浸す、または、一般式（1）のシラン蒸気中に放置する。反応器からポリオレフィンを取り出し、0～200℃好ましくは20～150℃

で、0.1～300分好ましくは1～100分乾燥し、第一被膜を形成する。

・ シラン液に浸す方法の温度は、0～200℃、好ましくは0～80℃である。

・ シラン液に浸す方法の時間は、0.01秒から24時間、好ましくは0.1秒から1時間である。

・ シラン蒸気中に放置する方法の温度は、0～200℃、好ましくは0～100℃である。

・ シラン蒸気中に放置する方法の時間は、0.01秒から24時間、好ましくは0.1秒から1時間である。

【0014】（c）下記炭素数6以下のアルコール100重量部、水0～100重量部、一般式（2）で示されるアルコキシシラン0.01～100重量部もしくはシリカゾル0.01～100重量部の一方または両方に、酸またはアルカリを加え、pHを4～12好ましくは6～10に調製したシリカ溶液に、上記（b-1）または（b-2）の方法で第一被膜を形成したポリオレフィンを浸し、 SiO_2 の第二被膜を形成する。

・ シリカ溶液に浸す温度は、0～200℃、好ましくは0～120℃である。

・ シリカ溶液に浸す時間は、0.01秒から24時間、好ましくは0.1秒から1時間である。

・ 炭素数6以下のアルコールとして、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等がある。

SiO_2 薄膜の形成方法は、上記浸漬塗布法、飽和二酸化珪素溶液を用いた析出法の湿式法、真空蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、プラズマCVDの乾式法のいずれを用いてもかまわないが、任意形状のポリオレフ

ィンに均一な被膜を形成するためには湿式方が好ましい。また、セメント補強剤等の用途で用いる場合には、酸による無機材質の劣化を防ぐため、中性もしくはアルカリ性条件でシリカ薄膜を形成することが好ましい。

【0015】

【実施例】以下の実施例及び比較例により本発明を更に具体的に説明する。実施にあたり、電子線照射はエリアビーム型電子線照射装置（日新ハイボルテージ株式会社製 Curetron EBC-200-AA2）を使用した。なお、実施例及び比較例における臨界面張力・剥離試験・引き抜け強度試験は以下の方法で行った。

【0016】臨界面張力：塗れ試薬（和光純薬製、31～54 dyn/cm）を用いて臨界面張力の測定を行った。

【0017】剥離試験：薄膜形成表面に縦1mm横1mmの碁盤目を100個刻み、セロファン粘着テープにより剥離させ、残存した碁盤目の数により評価した。

A：残存数100

B：残存数90～99

C：残存数1～89

D：残存数0

【0018】引き抜け強度試験：日本コンクリート工学協会(Japan Concrete Institute)繊維の付着試験方法(JCI-SF8)ASTM C190に準じたセメントモルタル引張試験治具を用いて付着試験片を作成し、その後引張試験により測定した。すなわち、ポリプロピレン板を長さ35mmに切断し（幅20mm、厚さ1mm）、約1mmのテフロン板の間隙を貫通させ、片側（引き抜け側）を約10mm、もう片側（固定側）約25mmになるように固定する。これを一個の試験片に2箇所作り型枠の中央部に固定し、引続き、普通ポルトランドセメント（C）、豊浦標準砂（S）、水（W）をC：S：W＝1：1.7：0.5の配合比で混練したモルタルペーストを型枠に流し込み、翌日脱型し、湿空中で6日間養生した。試験片作成日より7日目に載荷速度0.5mm/minで引張試験を行い引き抜け強度試験を行った。

【0019】（実施例1）ポリプロピレン平板（PP）（75mm×70mm×1mm）に電子線（加速電圧150KeV、10Mrad）を照射した。電子線照射後のポリプロピレン平板を空气中に放置後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（AMS）の0.5重量%ジメトキシエタン溶液中60℃で30分加熱した。反応終了後、100℃で1時間乾燥し、第一被膜を形成した。第一被膜を形成したポリプロピレン平板を、テトラエトキシシラン10重量部、0.05N水酸化ナトリウム水溶液2重量部をエタノール100重量部に溶解した溶液に入れ、80℃で2時間加熱した。反応終了後、100

℃で4時間乾燥し、第二被膜を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0020】（実施例2～7）実施例1のシランに、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（MAS）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（EPS）、アリルトリエトキシシラン（ATES）、ビニルトリエトキシシラン（VTES）、メチルトリエトキシシラン（MTES）、テトラエトキシシラン（TEOS）を用いた以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0021】（実施例8）ポリプロピレン平板（PP）（75mm×70mm×1mm）に電子線（加速電圧150KeV、10Mrad）を照射した。電子線照射後のポリプロピレン平板を空气中に放置後、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（AMS）中25℃で5分放置後、反応液からとりだし100℃で1時間乾燥し第一被膜を形成した。第一被膜を形成したポリプロピレン平板に、実施例1と同様の処理を行い第二被膜を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0022】（実施例9）ポリプロピレン平板（PP）（75mm×70mm×1mm）に電子線（加速電圧150KeV、10Mrad）を照射した。電子線照射後のポリプロピレン平板を空气中に放置後、25℃で、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（AMS）の蒸気中に5分放置後、反応器から取り出し、100℃で1時間乾燥し第一被膜を形成した。第一被膜を形成したポリプロピレン平板に、実施例1と同様の処理を行い第二被膜を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0023】（比較例1）無処理のポリプロピレン平板の引き抜け強度を測定した。

【0024】（比較例2）ポリプロピレン平板に電子線照射処理を行わない以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0025】（比較例3）ポリプロピレン平板（PP）（75mm×70mm×1mm）を、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（AMS）の0.5重量%ジメトキシエタン溶液中60℃で30分加熱した。反応終了後、100℃で1時間乾燥後、電子線（加速電圧150KeV、10Mrad）を照射して、第一被膜を形成した。第一被膜を形成したポリプロピレン平板に、実施例1と同様の処理を行い第二被膜を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0026】実施例1～9、比較例1～3の臨界面張力・剥離試験及び引き抜け強度試験の結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	基材	EB照射量 (Mrad)	シラン	臨界表面張力 (dyn/cm)	剥離試験	引き抜け強度 (kgf/cm ²)
実施例 1	PP	10	AMS	54以上	A	33
実施例 2	PP	10	MAS	54	A	22
実施例 3	PP	10	EPS	50	A	21
実施例 4	PP	10	ATES	47	A	23
実施例 5	PP	10	VTES	53	A	25
実施例 6	PP	10	MTES	53	A	21
実施例 7	PP	10	TEOS	47	B	21
実施例 8	PP	10	AMS	54	B	23
実施例 9	PP	10	AMS	54以上	A	30
比較例 1	PP			31以下		15
比較例 2	PP		AMS	47	D	17
比較例 3	PP	シラン処理後 10	AMS	52	C	19

【0028】（実施例10）コロナ放電処理をしたポリプロピレン平板（PP）（75mm×70mm×1mm）を、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（AMS）の0.5重量%ジメトキシエタン溶液中60℃で30分加熱した。反応終了後、100℃で1時間乾燥し、第一被膜を形成した。第一被膜を形成したポリプロピレン平板に、実施例1と同様の処理を行い第二被膜を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0029】（実施例11）ポリエチレン平板（PE）（75mm×70mm×1mm）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、シリカ被覆ポリエチレン平板を得た。

【0030】（実施例12）コロナ放電処理をしたポリエチレン平板（PE）（75mm×70mm×1mm）を用いた以外は実施例10と同様の操作を行い、シリカ被覆ポリエチレン平板を得た。

【0031】（比較例4）無処理のポリエチレン平板の引き抜け強度を測定した。

【0032】実施例10～12、比較例4の臨界表面張力・剥離試験及び引き抜け強度試験の結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

	基材	反応性官能基 導入方法	シラン	臨界面張力 (dyn/cm)	剥離試験	引き抜け強度 (kgf/cm ²)
実施例10	PP	コロナ放電	AMS	54以上	A	32
実施例11	PE	EB照射	AMS	54以上	A	37
実施例12	PE	コロナ放電	AMS	54以上	A	36
比較例4	PE			31		16

【0034】（実施例13）第二被覆形成時に、テトラエトキシシラン9.5重量部、トリエトキシシラン0.5重量部、0.05N水酸化ナトリウム水溶液2重量部をエタノール100重量部に溶解した溶液を用いた以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

【0035】（実施例14）第二被覆形成時に、シリカゾル30重量部、エタノール100重量部から調製した溶液を用いた以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

*

*【0036】（実施例15）第二被覆形成時に、シリカゾル30重量部、エタノール100重量部、テトラエトキシシラン5重量部から調製した溶液を用いた以外はすべて実施例1と同様な操作を行い、シリカ被覆ポリプロピレン平板を得た。

20 【0037】実施例13～15の臨界面張力・剥離試験及び引き抜け強度試験の結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

	TEOS (重量部)	HES (重量部)	シリカゾル (重量部)	臨界面張力 (dyn/cm)	剥離試験	引き抜け強度 (kgf/cm ²)
実施例13	9.5	0.5		54	A	24
実施例14			30	54	A	28
実施例15	5		30	54以上	A	30

TEOS・HES・シリカゾルはEtOH100重量部当りの量を示す。

【0039】（実施例16）ポリプロピレン2Dトウ（37000D、50cm）に、電子線（加速電圧150keV、10Mrad）を照射した。電子線照射したポリプロピレン2Dトウを空气中に放置後、3-アミノプロピルトリエトキシシランの1重量%1、2-ジメトキシエタン溶液中60℃で、30分加熱した。反応終了後、反応液から取り出し、100℃で1時間乾燥し、第一被覆を形成した。第一被覆を形成したポリプロピレン2Dトウを、テトラエトキシシラン10重量部、0.1N水酸化ナトリウム水溶液2重量部をエタノール100重量部に溶解した溶液にいれ、80℃で2時間加熱した。反応終了後、100℃で4時間乾燥して第二被覆を形成し、シリカ被覆ポリプロピレン2Dトウを得た。シ

50

リカ被覆ポリプロピレン2Dトウを5mmに切断した。表4に示した配合比で固形分濃度が10%になるようにスラリーを調整し、50メッシュの金網で抄いた後、50kg/cm²でプレスした。プレス後1日自然養生しその後170℃で5時間オートクレーブ養生を行った。作成した板をJIS A 1408に準じて曲げ強度試験を行った。

【0040】（比較例5）無処理のポリプロピレン2Dトウを5mmに切断し、表4に示した配合比で固形分濃度が10%になるようにスラリーを調整し、50メッシュの金網で抄いた後、50kg/cm²でプレスした。プレス後1日自然養生しその後170℃で5時間オートクレーブ養生を行った。作成した板をJIS A 14

08に準じて曲げ強度試験を行った。

*【0042】

【0041】実施例16、比較例5の曲げ強度試験の結果を表4に示す。

【表4】

*

		実施例16	比較例5
配合比 (重量比)	普通ポルトランドセメント	78	78
	パルプ (高叩解セルロースパルプ)	5	5
	マイカ(クレラ)	10	10
	ベントナイト	5	5
	シラン処理PP(2D×5mm)	2	
	無処理PP(2D×5mm)		2
曲げ強度(kgf/cm)		280	250

【0043】

【発明の効果】無処理のポリオレフィンにシリカ被覆をしても、引き抜け強度はほとんど向上しなかった。しかし、表面に部分的に反応性官能基を導入したポリオレフィンにシリカ被覆をすると、引き抜け強度は1.6～2.3倍になり、無機材質との接着性が向上した。特にアミノ基を含むシラン化合物の効果は顕著であった。また、シリカ被覆をしたポリプロピレン繊維を用いた場合※

※は曲げ強度の向上の他に、ポリプロピレン繊維のスラリへの分散性が向上し、作業性が向上した。本発明によれば、ポリオレフィンの表面に、親水性・無機材質との接着性にすぐれたシリカ薄膜を形成できる。したがって、シリカ被膜を形成したポリオレフィンをセメント補強材に用いた場合、作業性の向上や、セメントの補強効果がある。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 13/517

D 2 1 H 13/14

7199-3B

D 2 1 H 5/20

B

(72)発明者 堀口 昌利

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 松永 豊治

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内

(72)発明者 佐藤 輝行

神奈川県川崎市川崎区大川町5番1号 昭和電工株式会社化学品研究所内